

〔微专题〕 烷烃卤代物的同分异构体

一、高频考点

1. 分子式为 C_4H_9Cl 的同分异构体共有 4 种。

2. 分子式为 $C_3H_6Cl_2$ 的同分异构体共有 4 种。

3. 分子式为 $C_4H_8Cl_2$ 的有机物共有 9 种。

4. 分子式为 C_4H_8BrCl 的有机物共有 12 种。

二、归纳整理

1. 烷烃一元取代产物种类

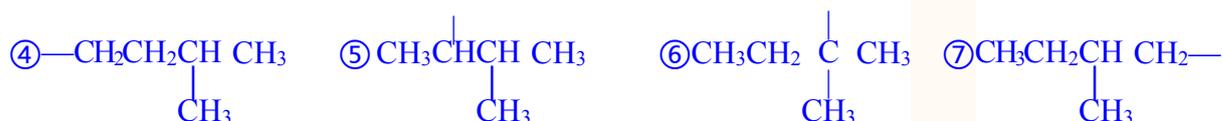
烃基结构 异构体种类	丙基 ($-C_3H_7$)	丁基 ($-C_4H_9$)	戊基 ($-C_5H_{11}$)	己基 ($-C_6H_{13}$)
种类	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>17</u>

〔思维方法〕 以戊基的种类判断为例：首先戊烷有三种同分异构体。

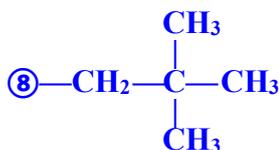
(1) 正戊烷： $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ ，有三种氢原子，则去掉一个氢原子有以下三种结构。



(2) 异戊烷： $CH_3CH_2\underset{|}{CH}CH_3$ ，有四种氢原子，则去掉一个氢原子有以下四种结构。



(3) 新戊烷： $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ，有一种氢原子，则去掉一个氢原子有一种结构。



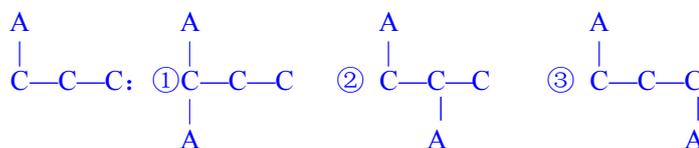
2. 烷烃二元取代产物种类 (A、B 为一价基团)

烃基结构 \ 异构体种类	$-\text{C}_3\text{H}_6-$	$-\text{C}_4\text{H}_8-$	$-\text{C}_5\text{H}_{10}-$
- A / - A	<u>4</u>	<u>9</u>	<u>21</u>
- A / - B	<u>5</u>	<u>12</u>	<u>?</u>

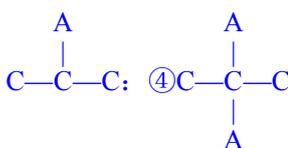
① ② ①

[思维方法] 以 $\text{A}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{A}$ 的种类判断为例：首先判断 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 有两种碳原子。

(1) 一个 A 取代①号碳原子上的 H 原子，则另一个 A 有三个位置的 H 原子可以取代：



(2) 一个 A 取代②号碳原子上的 H 原子，则另一个 A 有一个位置的 H 原子可以取代：



3. 环烷烃二元取代产物种类

烃基结构 \ 异构体种类		
- A / - A	<u>3</u>	<u>4</u>
- A / - B	<u>3</u>	<u>4</u>

[方法技巧] 二元取代物的同分异构体采用“定一移一”的方法分析，注意思维的有序性，避免

重复。其他情况下的同分异构体请同学们自行推导验证。

三、理解应用

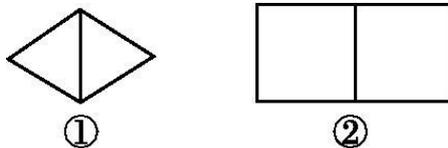
1. 乙烷在光照条件下与氯气发生取代反应,理论上得到的氯代物最多共有 9 种。

〔解析〕乙烷的分子式为 C_2H_6 ,若分子上的所有的 H 原子依次被氯原子取代,则可得氯代物 6 种。但考虑同分异构现象,其中一氯代物和五氯代物同分异构体数目相同,都是一种,二氯代物和四氯代物同分异构体数目相同,都是两种(思考下原理是什么?),三氯代物也有 2 种同分异构体,六氯代物一种,所以最多共有 9 种氯代物。

2. $(CH_3)_3C-\overset{\overset{C(CH_3)_3}{|}}{C}-C(CH_3)_3$ 的三氯代物共有 6 种。

〔解析〕分子中所有甲基相同,三个氯原子在同一个 $-C(CH_3)_3$ 中甲基上有 1 种,二个氯原子在一个 $-C(CH_3)_3$ 中的一个甲基上,另一个氯原子进行移动,有 2 种结构,二个氯原子分别在一个 $-C(CH_3)_3$ 中 2 个甲基上,另一氯原子进行移动,有 2 种,三个氯原子分别在三个 $-C(CH_3)_3$ 中甲基上取代,有 1 种结构,共有 6 种。

3. 两个碳环共用两个或两个以上碳原子的一类多环脂环烃称为“桥环烃”,图①和②是两种简单的桥环烃。



- (1) ①的二氯代物有 4 种。

- (2) ②的二氯代物有 7 种。

〔解析〕①分子中有 2 种不同的 H 原子,2 个 Cl 原子在同一个 C 原子上有 1 种;若 2 个 Cl 原子在不同的 C 原子上,有 3 种,因此二氯代物有 4 种;②分子式是 C_6H_{10} ,分子中有 2 种 H 原子,2 个 Cl 原子在同一个 C 原子上有 1 种;若 2 个 Cl 原子在不同的 C 原子上,有 6 种,故其二氯代物有 7 种。